

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-145673

⑬ Int.Cl.⁵

C 09 J 7/02
 B 32 B 27/08
 C 07 C 265/00
 C 08 L 27/12
 C 09 J 7/02
 C 09 K 3/18
 //C 08 L 27/12
 83:12)

識別記号

J L E A

府内整理番号

6944-4J
 6701-4F
 7327-4H
 7445-4J
 6944-4J
 6944-4J
 7106-4H
 6609-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 着氷防止用貼着シート

⑮ 特願 昭63-299300

⑯ 出願 昭63(1988)11月26日

⑰ 発明者 富山 猛

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑰ 発明者 橋本 定明

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑰ 発明者 村瀬 平八

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑰ 出願人 関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明細書

1. 発明の名称

着氷防止用貼着シート

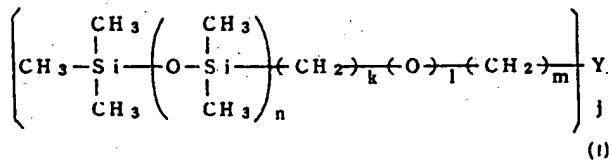
2. 特許請求の範囲

離型性シート(1)上に、感圧粘着剤層(2)、ベースシート(3)および着氷防止層(4)を順次形成してなり、しかも、該着氷防止層(4)が、下記組成物(A)又は(B)に基いて形成されたものであることを特徴とする着氷防止用貼着シート。

組成物(A)：

(a) フルオロオレフィン及び該フルオロオレフィンと共重合可能な水酸基を有するビニル単体量を必須単体量成分としてなる、水酸基及び必要に応じてその他の反応性基を有する共重合体、

(b) 一般式



〔式中、nは6～300の整数を示す。kは0～6の整数を、lは1又は2を、それぞれ示す。また、Yはカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、-R₁-N=C=O基、-R₂-N=C=O基又は-R₃-N=C=O基を示す。ここで、R₁、R₂及びR₃は、同一又は異なってイソシアネート残基を示す。〕で表わされ、かつ上記(a)共重合体中の水酸基若しくは他の反応性基と反応性を有する基又は水酸基を含有するシリコン化合物、並びに

(c) ポリイソシアネート化合物を主成分となる組成物。

組成物(B)：

(d) 上記成分(a)と成分(b)とを反応させてなるグラフト化物並びに(c)ポリイソシアネート化合物を主成分としてなる組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

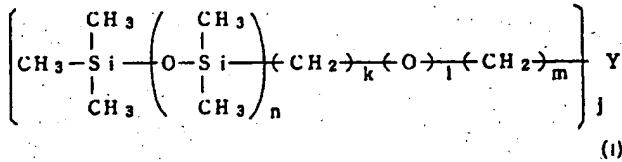
本発明は、単に貼着するだけで雪や氷などの付着を防止することが可能な着氷防止用貼着シートに関する。

従来技術とその問題点

従来、着氷防止対策の一つとして物体表面に各種の被覆物を塗布して着氷力を軽減することが試みられており、本出願人は、着氷のメカニズムを基礎的に研究することによって先に水素結合解離作用を有するアルカリ金属化合物とオルガノポリシロキサン樹脂との組合せからなる組成物（特開昭59-25868号公報参照）や有機溶剤型合成樹脂塗料組成物にバーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル系単量体の重合体を添加してなる着氷防止有機塗料組成物を提案した（特開昭61-23656号）。これらの組成物は、これまでに比べ着氷防止性能は向上したが実用的に十分といえず、さらに付着性、可とう性なども劣るという問題点を有している。

を必須単量体成分としてなる、水酸基及び必要に応じてその他の反応性基を有する共重合体、

(b) 一般式



〔式中、 n は6～30.0の整数を示す。 k は0～6の整数を、 l は0又は1を、 m は0～6の整数を、 j は1又は2を、それぞれ示す。また、 Y はカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、 $-R_1-N=C=O$ 基、 $-R_2-N=C=O$ 基又は $-R_3-N=C=O$ 基を示す。ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、同一又は異なってイソシアネート残基を示す。〕

で表わされ、かつ上記(a)共重合体中の水酸基若しくは他の反応性基と反応性を有する基又は水酸基を含有するシリコン化合物、並びに

(c) ポリイソシアネート化合物

を主成分としてなる組成物。

さらに、これらの組成物に関し、①多量の揮発性有機溶剤を含んでるので安全衛生上好ましくない、②塗装工程で多大の労力と時間が必要である、③塗装作業性が寒暖によって異なってくる、④天候の差異によって同一性能の塗膜を得ることが困難であるなどの欠陥も有している。

問題点を解決するための手段

本発明の目的は上記した問題点や欠陥を解消することであり、その特徴は粘着剤層を有するベースシートに特定の組成物を用いて形成した着氷防止層を有せしめて貼着可能なシート状にしたところにある。

すなわち、本発明は、離型性シート(1)上に、感圧粘着剤層(2)、ベースシート(3)および着氷防止層(4)を順次形成してなり、しかも、該着氷防止層(4)が、下記組成物(a)又は(b)に基いて形成されたものであることを特徴とする着氷防止用貼着シート。

組成物(a)：

(a) フルオロオレフィン及び該フルオロオレフィンと共重合可能な水酸基を有するビニル単量体

組成物(b)：

(b) 上記成分(a)と成分(b)とを反応させてなるグラフト化物並びに(c)ポリイソシアネート化合物を主成分としてなる組成物に関する。

次に、上記各層について具体的に説明する。

離型性シート(1)は粘着剤層(2)の片面に貼着するシートであって、粘着剤層(2)から容易に剥離でき、本発明の着氷防止用粘着シートを使用するにあたってはあらかじめ剥離しておく。該シート(1)は、シリコン、ワックス並びに弾性樹脂などの離型剤を塗布もしくは含浸した紙あるいはフィルム、それ自体離型性を有するポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂フィルム等の従来公知の離型性シートが用いられる。

感圧粘着剤層(2)は、着氷防止層(4)を形成したベースシート(3)を目的とする物体表面に貼着可能ならしめるためのものであり、離型性シート(1)とベースシート(3)の間に介在する。具体的には、それ自体すでに公知の恒久粘着剤を主成分としており、例えば、天然ゴム、ステレン-ブタジエン共重合

ゴム、ポリイソブチレン、アクリル樹脂、ポリビニルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルなどの粘着剤があげられ、このうち、ポリブチルアクリレートやポリ-2-エチルヘキシルアクリレートなどのガラス転移温度が-10~-60℃のアクリル樹脂が好ましい。さらに、粘着付与剤としてロジン、ロジンエステル、クマロン樹脂、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、油溶性フェノール樹脂が、軟化剤として脂肪酸エステル、動植物油脂、ワックス、石油重質留分が、主成分の上記粘着剤との相溶性によって適宜必要に応じて併用される。これ以外に充てん剤、顔料、老化防止剤、安定剤なども配合できる。

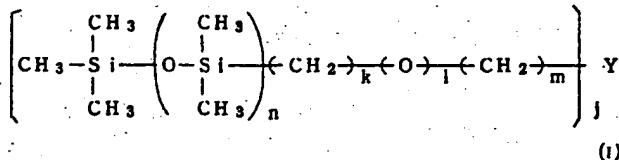
粘着剤を必須成分として、これらを有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、ナイフコータ、ロールコールコータもしくはグラビアコータなどを用いて、あらかじめプライマー塗装もしくは表面したベースシート(3)の片面に塗装し、有機溶剤などの揮発性物質を揮散させることによって感圧粘着剤層(2)が形成できる。該粘着剤層(2)の厚さは1~

機能を有しており、下記の組成物(a)もしくは組成物(b)をベースシート(3)の片面に塗装することによって形成できる。

組成物(a)：

(a) フルオロオレフィン及(a-①)及びフルオロオレフィンと共重合可能な水酸基を有するビニル単量体(a-②)を必須単量体成分としてなる、水酸基及び必要に応じてその他の反応性基を有する共重合体。

(b) 一般式



[式中、nは6~300の整数を示す。kは0~6の整数を、lは0又は1を、mは0~6の整数を、jは1又は2を、それぞれ示す。また、Yはカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、-R₁-N=C=O基、-R₂-N=C=O基又は-R₃-N=C=O₂基を示す。ここで、R₁、R₂及びR₃は、

500μ、特に20~40μが好ましい。有機溶剤を用いないで、粘着剤などを溶融して塗装することもさしつかえない。

本発明の粘着シートの貼着時の環境温度が低いときは、ガラス転移温度の低い粘着剤層(2)に調製することが望ましい。

合成樹脂ベースシート(3)は、粘着剤層(2)と着水防止層(4)との層間にあり、着水防止層(4)の物理的性能を補強し、支持するためのもので、耐寒性、耐熱性、耐収縮性、柔軟性、耐候性、耐薬品性などのすぐれていることが好ましく、例えば、ポリウレタン、ポリイミド、ナイロン、ポリエチレン、ポリエスチル、ポリカーボネート、可塑化塩化ビニル樹脂、金属などが好ましい。

該ベースシート(3)の膜厚は1~1000μ、好ましくは30~120μが適しており、透明もしくは不透明のいずれてもよい。これらいずれも容易にカッティングできるものが好ましい。

着水防止層(4)はベースシート(3)の片面に形成し、雪や氷などが付着もしくは固着するのを防止する

同一又は異なってインシアネット残基を示す。]で表わされ、かつ上記(a)共重合体中の水酸基若しくはその他の反応性基と反応性を有する基又は水酸基を含有するシリコン化合物、並びに

(d) ポリイソシアネット化合物を主成分としてなる組成物。

まず、上記共重合体[成分(a)]の単量体成分の一成分であるフルオロオレフィン(a-①)としては、例えばヘキサフルオロプロベン、テトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、モノフルオロエチレン等が挙げられ、これらのうちテトラフルオロエチレン及びモノクロロトリフルオロエチレンが共重合性の点から特に好ましい。

成分(a)において、上記(a-①)成分と共重合可能な水酸基を有するビニル単量体(a-2)としては、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニ

ルエーテル、ヒドロキシベンチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロビルアクリレート、ヒドロキシプロビルメタクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらのうち、水酸基含有ビニルエーテル、なかでもアルキル基の炭素数が2~6のヒドロキシアルキルエーテル基を有するビニルエーテルが共重合性等の点から特に好ましい。

成分(a)は、前記(a-①)成分及び(a-②)成分を必須成分とするものであるが、これらと共に必要に応じて共重合させてもよいその他の単量体(a-③)としては、例えはメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ノーブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ラウリル等のアルキル基やシクロブチル、シクロヘキシル、シクロヘキシル、アダマンチル、ポルニル等の脂環式基を有するビニルエーテル；炭素数1~18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；クリ

度-20~150°C程度、圧力は常圧ないしは30kg/cm²程度までの加圧下で行われる。

成分(a)としては、上記のようにして得られる共重合体を更に二塩基性酸無水物と反応せしめて共重合体の水酸基の一部にカルボキシル基を導入してなる変性共重合体も使用できる。

成分(a)の共重合体の数平均分子量は、通常2000~100000、好ましくは5000~60000である。上記分子量が上記範囲より小さくなると、着水防止層(4)の耐水性や物性が低下する傾向がみられ、上記分子量が上記範囲より大きくなると溶解させた時の粘度が高くなる傾向があり、取扱い上不便である。成分(a)の共重合体の水酸基価は、30~400mgKOH/g程度、更には40~300mgKOH/gの範囲内であることが好ましい。水酸基価が上記範囲より小さくなると硬化性が不足し、着水防止層(4)の架橋が充分でなくなり、一方上記範囲より大きくなると、着水防止層(4)の耐水性が低下したり、物性が低下する傾向がみられる。成分(a)における上記「その他の

シジル(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、脂肪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル；エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1等のオーリーフィン等が挙げられる。これらのうち、炭素数2~6のアルキルエーテル基を有するビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテルが共重合性等の点から特に好ましい。

成分(a)を製造するための、上記単量体の配合比率は、

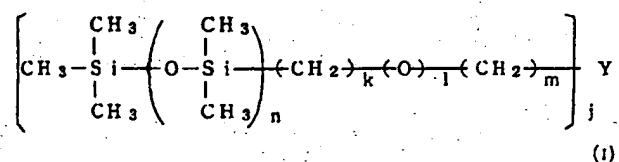
フルオロオーリーフィン(a-①)	20~99モル%
水酸基を有するビニル単量体(a-②)	1~80モル%
その他の単量体(a-③)	上記両成分の合計量 に対して
	0~80モル%

の範囲内にあることが好ましい。

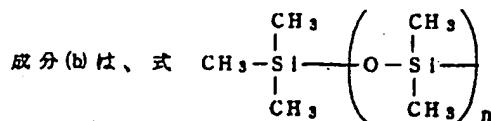
成分(a)を製造するための共重合反応は、通常有機溶剤中で、重合開始剤を単量体合計100重量部に対して通常0.01~5重量部程度配合して温

反応性基」とは例えはカルボキシル基やエポキシ基(グリシジル基)などのことである。

成分(b)は、成分(a)共重合体中の水酸基又はその他の反応性基と反応性を有する基又は水酸基を含有し、且つ下記一般式(i)で表わされる基を有するシリコン化合物である。



[式中、nは6~300の整数を示す。kは0~6の整数を、lは0又は1を、mは0~6の整数を、jは1又は2を、それぞれ示す。またYはカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、-R₁-N=C=O基、-R₂-N=C=O基又は-R₃-(N=C=O)₂基を示す。ここで、R₁、R₂及びR₃は、同一又は異なってイソシアネート残基を示す。]で表わされるシリコン化合物である。



[式中、nは前記と同じ。]で表わされる構造部(以下、「ポリメチルシロキサン鎖」と略称する。)が塗膜にスペリ性を付与し、塗膜の表面張力を低下させるため、水の密着を阻止する効果を発揮する。

成分(a)および成分(b)のそれぞれに含まれる反応性基の組み合わせの代表例を下記第1表に示す。

第1表

成分(a)中の反応性基	成分(b)中の反応性基
水酸基	イソシアネート基
	カルボキシル基
カルボキシル基	エポキシ基
	水酸基
エポキシ基	カルボキシル基

前記第1表に掲げた反応性基の組み合わせにおいて、(a)中の水酸基と(b)中のイソシアネート基との組み合わせ、(a)中のカルボキシル基と(b)中のエポキ

更に成分(b)は、反応性基を分子中に複数個有していてもよく、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとのアダクト1モルに対して、分子中に1個の水酸基と1個のポリメチルシロキサン鎖を有するシリコン化合物を1モル反応させてなる、分子中に2個のイソシアネート基と1個のポリメチルシロキサン鎖を有するシリコン化合物も使用できる。

上記シリコン化合物において(i)式におけるYが $-R_1-N=C=O$ 基、 $-R_2-N=C=O$ 基及び $-R_3-N=C=O$ 基を示す場合、 R_1 、 R_2 及び R_3 は同一又は異なってイソシアネート残基を示す。ここで「イソシアネート残基」とは、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とシリコン化合物中の活性水素を有する基との反応による結合部及びポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基以外の部分との両者を合せた基を意味する。例えば、Yが $-R_1-N=C=O$ 基を示す場合、ポリメチルシロキサン鎖1個と活性水素を有

シ基との組み合わせが反応性や製造の容易さなどの面から好適である。

成分(a)中にカルボキシル基を導入する方法としては、前記方法、即ち成分(a)の水酸基と二塩基性酸無水物とを反応せしめてカルボキシル基を導入する方法等が利用できる。また成分(a)中にエポキシ基を導入する方法としては、成分(a)の共重合单量体として、グリシジル(メタ)アクリレートのようなエポキシ基含有ビニル单量体を一部使用して共重合させる方法等が利用できる。

成分(b)において、ポリメチルシロキサン鎖は分子中に1個のみに限定されることなく2個以上有していてもよく、例えば1,6-ヘキサンメチレンジイソシアネート3モルとヘキサントリオール1モルとのアダクト1モルに対して分子中に1個の水酸基と1個のポリメチルシロキサン鎖を有するシリコン化合物を2モル反応させてなる、分子中に1個のイソシアネート基と2個のポリメチルシロキサン鎖を有するシリコン化合物も使用できる。

する基(例えば水酸基)1個とを有するシリコン化合物1モルとジイソシアネート化合物1モルとを反応させた場合の、ジイソシアネート化合物中の1個のイソシアネート基とシリコン化合物中の活性水素を有する基との反応による結合部及びジイソシアネート化合物中のイソシアネート基以外の部分との両者を合せた基を、 R_1 は示すものである。

同様に、Yが $-R_2-N=C=O$ 基を示す場合、例えばポリメチルシロキサン鎖1個と活性水素を有する基(例えば水酸基)1個とを有するシリコン化合物2モルとトリイソシアネート化合物1モルとを反応させた場合のイソシアネート残基を、 R_2 は示す。

またYが $-R_3-(N=C=O)_2$ 基を示す場合、例えばポリメチルシロキサン鎖1個と活性水素を有する基(例えば水酸基)1個とを有するシリコン化合物1モルとトリイソシアネート化合物1モルとを反応させた場合のイソシアネート残基を、 R_3 は示す。

成分(b)の分子量は、約520～約60000の範囲内、更には約800～約20000の範囲内にあることが好ましい。分子量が上記範囲より小さくなると着氷防止効果が低下する傾向があり、一方、分子量が上記範囲より大きくなると成分(a)との相溶性が悪くなり、反応性も低くなる傾向がある。

成分(d)としては、公知のポリイソシアネート化合物が用いられ、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタジイソシアネート等の芳香族、脂環式族、脂肪族のポリイソシアネート化合物及びこれらのポリイソシアネート化合物の過剰量に、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油等の低分子活性水素含

有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物及びこれらのプロック化されていないポリイソシアネート化合物をイソシアネートプロック化剤でプロック化したポリイソシアネート化合物が挙げられる。

イソシアネートプロック化剤としては、フェノール、ムークレゾール、キシレノール、テオフェノール等のフェノール類、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサンノール、シクロヘキサンノール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、カブロラクタム、アセト酢酸エチル、マロン酸ジエチル等の活性水素含有化合物等を挙げることができる。

成分(d)としてプロック化したポリイソシアネート化合物を使用することによって、3液型を2液型に、また2液型を1液型にすることが可能である。

組成物(d)は上記成分(a)、(b)および(d)を主成分としており、これらの混合比率は、固体分比で、

成分(a) 30～90重量%

成分(b)	1～40重量%
成分(c)	5～50重量%

の範囲内にあることが好ましい。

成分(a)が30重量%未満では、着氷防止層(d)の物理的強度が低下する傾向があり、一方成分(a)が90重量%を超えると着氷力が大きくなる傾向がある。

成分(b)が1重量%未満では、着氷防止性の効果が小さくなる傾向があり、一方成分(b)が40重量%を超えると着氷防止層(d)の表面に粘着性が生じ、物理的強度も低下する傾向がある。成分(c)が5重量%未満では、架橋密度が低くなり、着氷防止層(d)の物理及びベースシート(3)面への接着性が低下する傾向があり、一方成分(c)が50重量%を超えると架橋密度が高くなりすぎ、着氷防止層(d)は硬く、脆くなり、また着氷防止性が低下する傾向がある。

組成物(d)：

これは、(d)上記成分(a)と成分(b)とを反応させてなるグラフト化物並びに(d)ポリイソシアネート化

合物を主成分としてなる組成物である。

成分(d)は、成分(a)の側鎖に成分(b)のポリメチルシロキサン鎖を存在せしめてなるグラフト化物である。

成分(a)と(b)とを反応させてグラフト化するにあたっての両成分の比率は、両成分の合計量にもとづいて、成分(a)42～99重量%に対して成分(b)1～58重量%の範囲内が好ましい。この範囲からはずれると成分(a)又は(b)の特長が充分に発揮されず着氷防止性が低下する傾向にある。

グラフト化の方法は従来公知の方法を使用することができ、成分(a)及び(b)に含まれる反応性基の種類に応じて任意に選択できる。

例えば、成分(a)中の水酸基と成分(b)中のイソシアネート基との反応によってグラフト化する方法の一例について説明すると、まず、分子中にポリメチルシロキサン鎖1個と水酸基1個とを有するシリコン化合物1モルに対してジイソシアネート化合物1モルを有機金属触媒の存在下に加熱反応させて、ポリメチルシロキサン鎖1個とフリーの

イソシアネート基1個とを有する成分(b)を得る。

この成分(b)と成分(b)中のイソシアネート基に対して過剰量の水酸基を有する成分(d)とを有機金属触媒の存在下に加熱反応することによってグラフト化が行なわれ、成分(a)の側鎖に成分(b)がグラフトした水酸基を有する樹型ポリマーが得られる。

また、成分(a)と成分(b)とをグラフト化せずに、単に混合した組成物(A)では、反応性基としてイソシアネート基を有する成分(b)を使用することが、硬化時の(b)成分の反応性の点から特に好ましい。

成分(a)と成分(b)とをグラフト化することによって、該両成分を混合する場合に比較して相溶性が向上すると共に、樹脂設計の面から最終塗膜としてみた場合、成分(a)の側鎖に設計どおりシリコン成分を含有せしめやすい。

グラフト化することによってポリメチルシロキサン鎖は塗膜内に均一に分布するため長期のバクロに対して、着氷防止性が安定している。更に成分(d)としてブロッカ化したポリイソシアネート化合物を使用すると1液型とすることができる。

重量部に対し120重量部以下程度の範囲で添加することができる。その他、着氷防止能の持続性の改良と氷-着氷防止層界面における剪断破壊力を低下せしめるため流動バラフィンのようなバラフィン物質を配合せしめてもよい。その他界面活性剤や添加剤も適宜加えることができる。

着氷防止組成物(A)、(B)の調製は、前記した必須成分、更に必要に応じてこれら以外の成分を混合することによって行なわれる。混合する手段は、一般の攪拌方法又は分散方法であるディゾルバー、ステールボールミル、ペブルミル、サンドミル、アトライター等を利用して行なわれる。また、組成物を調製する際には、有機溶剤が適宜用いられる。溶剤は、樹脂成分を溶解できる溶剤が好ましく、例えば液状または液状の炭化水素やケトン系、エステル系、アルコール系等の通常の塗料に用いられる溶剤を用いることができるが、系中にブロッカされていないイソシアネート基が存在する場合にはアルコール系溶剤の使用は避けることが好ましい。

また、1液化によって可使時間(ボットライフ)の心配がなくなり、塗装残液のダル化が生じないため、コスト上のメリットがある。

また、グラフト化物成分(d)と成分(d)との比率は、該両成分の合計量に基いて、固体分比で、

成分(d) 50~95重量%

成分(d) 5~50重量%

の範囲内にあることが好ましい。

成分(d)が5重量%未満であること(成分(d)が95重量%を超えると)、着氷防止層(4)の物性及びベースシート面への接着性が低下する傾向があり、一方成分(d)が50重量%を超えると(成分(d)が50重量%未満であると)、着氷防止層(4)が硬く、脆くなり、また着氷防止性が低下する傾向がある。

着氷防止組成物(A)及び(B)は、前記した成分(a)、(b)及び(d)を必須ビビクル成分とするか、成分(d)及び(d)を必須ビビクル成分とするものであるが、更に必要に応じて通常塗料に用いられている公知の着色顔料、防錆顔料、染料等を樹脂固体分1.00

重量部に対し120重量部以下程度の範囲で添加することができる。その他、着氷防止能の持続性の改良と氷-着氷防止層界面における剪断破壊力を低下せしめるため流動バラフィンのようなバラフィン物質を配合せしめてもよい。その他界面活性剤や添加剤も適宜加えることができる。

本発明において、着氷防止層(4)は、前記粘着剤層(2)を形成したベースシート(3)の他面に上記組成物(A)又は(B)を塗布することによって形成できる。該組成物を塗布する手段としては、スプレー塗り、ハケ塗り、ローラー塗り、ロールコート塗装、浸漬塗装、カーテンフローコーター塗装等の公知の塗装手段が利用できる。

また、着氷防止層(4)の膜厚は、乾燥膜厚で5~1.00ミクロン程度、好ましくは1.0~5.0ミクロンの範囲内が適しており、常温~300°C程度、好ましくは80°C~250°Cで30秒~40分程

度の範囲内で、塗装条件・乾燥条件を適宜選択することによって良好な着水防止層とすることができる。

本発明の着水防止用粘着シートは図面に示したように、ベースシート(3)の片面に着水防止層(4)を、該ベースシート(3)の一方の表面に感圧粘着剤層(2)をそれぞれ形成し、そして、該感圧粘着剤層(2)の他面に離型性シート(1)を貼着してなる。

そして、該着水防止用粘着シートの使用にあたっては、目的とする形状と大きさに裁断(カッティング)し、離型性シート(1)を剥離してから、目的とする部分に貼着すると、着水防止層(4)が外表面にあらわれ、その部分には雪や氷などの付着や固着が殆どもしくは全く認められず、これらが固着しても極めて容易に剥離除去できる。上記(3)と(4)との間に耐候性良好な層を設けた好い。

本発明の着水防止用粘着シートの技術的効果を列挙する。

① 塗装作業が全く不要となったので、労力および時間を縮少することができた。

② 施工時には塗料を使用しないので、安全衛

生、作業環境などが著しく改善された。

③ 着水防止層(4)は、良好な氷結防止性を長期間保持し、しかも付着性、耐摩耗性、塗膜物性及び耐候性に優れている。

④ 粘着剤層(2)および着水防止層(4)のそれぞれの機能保持期間を施工目的に応じてほぼ一致させておくと、補修施工が極めて容易になる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、「部」及び「%」は、特に断らない限り「重量部」及び「重量%」を示す。

1 着水防止組成物の製造例

1. 成分(a)の製造

① 成分(a-1)

1000gのガラス製オートクレーブに3-ヒドロキシプロビルビニルエーテル(以下、HPVEといふ)20部、キシレン64.3部、メチルイソブチルケトン21.4部及びN-ジメチルベンジルアミン0.36部を仕込み、空間部を空素で置換した後、フッ化ビニリデン80部を加え、65°Cま

た。得られた共重合体の酸価は約5.5、水酸基価は約19.7であった。

第2表

	a-2	a-3	a-4	a-5
モノクロロトリフルオロエチレン			53	
テトラフルオロエチレン		56		62
モノフルオロエチレン	72			
2-ヒドロキシエチルビニルエーテル	8	44	27	
2-ヒドロキシブチルビニルエーテル				38
エチルビニルエーテル				13
メチルビニルエーテル	10			
シクロヘキシリビニルエーテル	10			
酢酸ビニル			7	
無水コハク酸 (樹脂100に対し)		11		
水酸基価 (mg/KOH g-resin)	51	19.7	17.2	18.3

で加熱した。温度が安定したときの圧力は、6.2kg/cm²であった。次いで、アゾビスイソブチロニトリル0.9部を溶解したキシレン/メチルイソブチルケトン(重量で3/1)の混合物14.3部を加え、重合を開始した。搅拌しながら65°Cに20時間保持した。20時間経過後のオートクレーブの圧力は、0.2kg/cm²であった。

得られたフルオロオレフイン共重合体含有ワニスの固形分は、約50%であり、共重合体の水酸基価(樹脂固形分)は約11.0であった。

② 成分(a-2)~(a-5)

(a-1)において単量体の配合部数を第2表に示したとおりとする以外、同様に行なってフルオロオレフイン共重合体ワニスを得た。

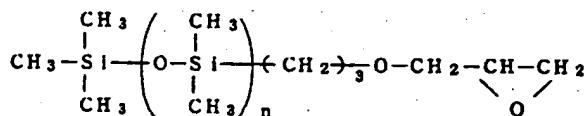
但し、(a-3)においては、得られたワニス200部(オレフイン共重合体の固形分100部)に対して無水コハク酸11部及びナフテン酸ジルコニウム0.1部を加え、約80°Cで5時間反応させて、固形分約53%の、カルボキシル基を導入したフルオロオレフイン共重合体含有ワニスを得

2. 成分(d)の製造

① 成分(d-1)

a-3で得たカルボキシル基を有するフルオロオレフィン共重合体ワニス190部(樹脂固形分100部)に対して、「サイラブレーンFMO511」(注1)100部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド0.2部を配合し、120°Cで4時間反応を行ないグラフト化物を得た。このグラフト化物の水酸基価は126であった。

(注1)「サイラブレーンFMO511」: テッソ糊製、グリシジル基含有反応性シリコン、商品名、分子量約1000、式



の構造を有する。

② 成分(d-2)

イソホロンジイソシアネート22部に対し、「サイラブレーンFMO421」(注2)を

3. 着水防止層形成用組成物の製造

① 組成物(A-1)

キシリレンジイソシアネート18.8部に「サイラブレーンFMO421」を500部及びジブチル錫オキサイド0.05部を配合し、攪拌下80°Cで3時間反応を行ない、フリーのイソシアネート基を1個有するシリコン化合物(b-1)を得た。

(a-1)で得たフルオロオレフィン共重合体、上記で得たシリコン化合物(b-1)及びヘキサメチレンジイソシアネート(成分(d))からなる3液型塗料を固形分重量比で、フルオロオレフィン共重合体(a-1)/シリコン化合物(b-1)/ヘキサメチレンジイソシアネート[成分(d)]=50/32/18の割合に配合した。(3液型)

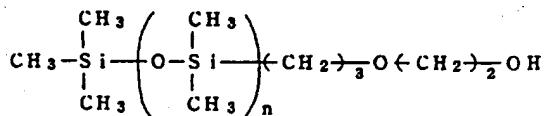
② 組成物(A-2)

トリメチロールプロパン1モルに対してヘキサメチレンジイソシアネート3モルを付加してなる3官能イソシアネート59.6部に「サイラブレーンFMO425」(注3)1000部及びジブチル錫オキサイド0.1部を配合し、攪拌下80°Cで

500部及びジブチル錫オキサイド0.05部を配合し、攪拌下80°Cで3時間反応を行ない、フリーのイソシアネート基を1個有するシリコン化合物を得た。

(a-5)で得たフルオロオレフィン共重合体ワニス200部(樹脂固形分100部)に対して上記で得たシリコン化合物15.4部を配合し、80°Cで3時間反応を行ない、グラフト化物を得た。このグラフト化物の水酸基価は157であった。

(注2)「サイラブレーンFMO421」: テッソ糊製、水酸基含有反応性シリコン、商品名、分子量約5000、式

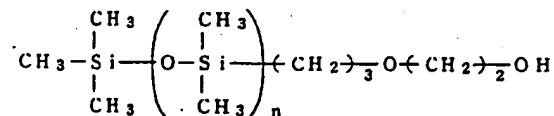


の構造を有する。

3時間反応を行ない、フリーのイソシアネート基を2個有するシリコン化合物(b-2)を得た。

(a-2)で得たフルオロオレフィン共重合体、上記で得たシリコン化合物(b-2)及び「コロネート#2906」(成分(d))(注4)からなる3液型塗料を固形分重量比で、フルオロオレフィン共重合体(a-2)/シリコン化合物(b-2)/「コロネート#2096」[成分(d)]=83/4/13の割合に配合した。(3液型)

(注3)「サイラブレーンFMO425」: テッソ糊製、水酸基含有反応性シリコン、商品名、分子量約10000、式



の構造を有する。

(注4)「コロネート#2096」: 日本ポリウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体であるイソシアヌレート

である。

③ 複成物 (A-3) ~ (A-5),
(B-1 ~ (B-5))

第3表に示す配合で着水防止複成物A-1と同様に作成した。

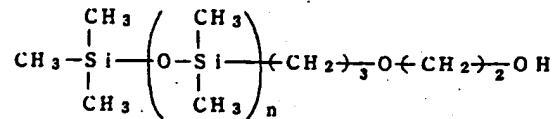
第 3 表

着水防止用複成物		A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	A-5
(a)又は	種類(製造例%)	(a-3)	(a-4)	(d-1)	(d-2)	(d-2)	(d-1)	(a-3)
(d)成分	配合量(固形分)部	49	60	80	64	54	68	34
(b)成分	種類	サイラブレーン F M O 4 1 1 (*2)	サイラブレーン F M O 4 2 5	-	-	-	-	サイラブレーン F M O 4 1 1 (*2)
	配合量(固形分)部	26	10	-	-	-	-	33
(c)成分	種類	I P D I (*1)	コロネット # 2 0 9 6	I P D I (*1)	(c-1)	(c-2)	(c-3)	(c-3)
	配合量(固形分)部	25	30	20	36	46	32	33
		2液型	2液型	2液型	2液型	1液型	1液型	1液型

第3表中、*1～3は、次のものを示す。

(*1) IPDI: イソホロンジイソシアネート

(*2) 「サイラブレーンFM0411」: ティソ樹脂、水酸基含有反応性シリコン、商品名、分子量約1000、式



(式中、nは平均約11を示す。)

の構造を有する。

(*3) (c-2):

組成物(A-2)で使用した3官能イソシアネート(c-1)を、一カブロラクタムでブロッキングしたブロッキング化イソシアネート。

(*4) (c-3):

イソホロンジイソシアネートを、一カブロラクタムでブロッキングしたブロッキング化イソシアネート。

I 実施例

実施例1

可塑化塩化ビニル樹脂製ベースシート(厚さ50μ)の片面にポリ-2-エチルヘキシルアクリレートを主成分とする粘着剤(Tg-50°C)を塗布し、膜厚30μの粘着剤層を形成せしめたのち、該粘着剤層表面にシリコン樹脂を含浸した離型紙(厚さ200μ)を貼着した。次いで、上記ベースシートの他面に組成物(A-1)を塗装し(塗布量150g/m²、乾燥膜厚40μ)、80°Cで20分加熱して乾燥させて、本発明の着氷防止用貼着シートを得た。

実施例2～9

第4表に示した構成に基いて、上記実施例1と同様にして貼着シートを作成した。

第4表

		実施例							
		2	3	4	5	6	7	8	9
離型紙	組成	シリコン樹脂含浸紙	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
	厚さ(μ)	200	200	180	180	200	200	180	180
粘着剤	組成	実施例1と同じ	同左	同左	同左	ポリブチルアクリレートエマルジョン	同左	同左	同左
	膜厚(μ)	30	30	30	30	30	30	30	30
ベースシート	組成	塩化ビニル樹脂	アクリルウレタン樹脂	同左	塩化ビニル樹脂	同左	同左	同左	同左
	厚さ(μ)	30	50	100	50	50	50	50	50
着氷防止用組成物	組成	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	A-5
	膜厚(μ)	40	40	40	30	40	30	40	40

■ 性能試験結果

上記実施例で得た本発明の着氷防止用粘着シートを、離型性シート(1)を剥離してから、鋼板に感圧粘着剤層(2)を介して貼着した。

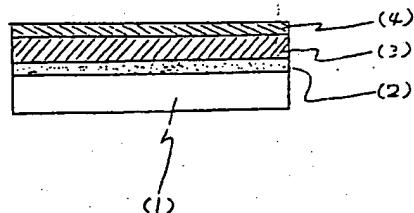
この貼着したもの(10)の着氷防止層(4)上にステンレス製リング(11)（内面積 5 cm²）を置き、このものを -10 ℃ の冷凍試験恒温室の中に入れ、90 分間予備冷却する。ついで、5 ℃ に保たれた蒸留脱イオン水 2 mL をリング(11)中に注ぎ氷結させることにより、着氷防止層(4)の表面に接着した氷(12)が得られる。-10 ℃ で 2 時間この状態に放置した後、ロードセル（図省略）に連結させ、動力によって駆動する金属製作動棒（軸）(13)によってリング(11)に衝撃を与えて氷(12)を剥離させる剪断破壊強度を測定した（単位：kg/cm²）。結果は第 5 表のとおりであった。

なお、試験板(10)として、該試験板(10)の調製直後、屋外に 3 ヶ月暴露したもの及び流水中に 45 日浸漬したものについて各々測定した。

項目	実験 施								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
初	0.8	1.0	1.2	1.0	0.8	0.9	1.2	0.8	1.0
屋外ベックロ	0.9	1.2	1.2	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2	1.1
3 ヶ月後									
流	0.7	1.5	1.3	1.2	1.0	1.3	1.4	1.2	1.3
水	浸漬								
45 日後									
着氷	強度								
kg	/ cm ²								

第 5 表

第 1 図



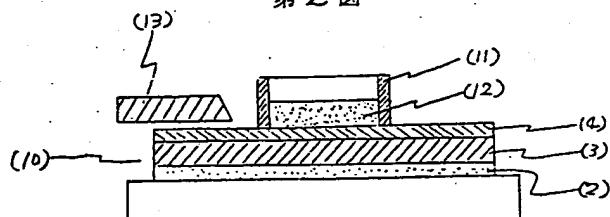
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の着氷防止用貼着シートの断面図、第 2 図は着氷性を試験するための装置の断面図である。

- (1) 異型性シート
- (2) 粘着剤層
- (3) ベースシート
- (4) 着氷防止層
- (10) 着氷防止貼着シート
- (11) ステンレス製リング
- (12) 氷
- (13) 作動棒

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社

第 2 図



Japan Patent Office (JP)

Public Report of Opening of the Patent

LS # 365

Opening No. of patent: No. H 2-145673

Date of Opening: June 5, 1990

Int.Cl.	Distinguishing mark	Adjustment No. in Office
C 09 J 7/02	JLE A	6944-4J
B 32 B 27/08		6701-4F
C 07 C 265/00		7327-4H
C 08 L 27/12	LFJ	7445-4J
C 09 J 7/02	JHR B	6944-4J
	JJA C	6944-4J
C 09 K 3/18	103	7106-4H
C 08 L 27/12		
	83:12	6609-4J

Request for examination: not requested

Number of items requested: 1

Name of invention: adhesive sheet for preventing accumulation of ice

Application of the patent: No. S 63-299300

Date of application: Nov. 26, 1988

Inventor: Tsutomu Toyama

Kansai Paint K.K., 17-1, 4-chome, Higashi-Yahata, Hiratsuka-shi, Kanagawa, Japan

Inventor: Sadaaki Hashimoto

Kansai Paint K.K., 17-1, 4-chome, Higashi-Yahata, Hiratsuka-shi, Kanagawa, Japan

Inventor: Heihachi Murase

Kansai Paint K.K., 17-1, 4-chome, Higashi-Yahata, Hiratsuka-shi, Kanagawa, Japan

Applicant: Kansai Paint K.K.

33-1, Kanzakicho, Amagasaki-shi, Hyogo, Japan

Detailed Report

1. Name of invention

adhesive sheet for preventing accumulation of ice

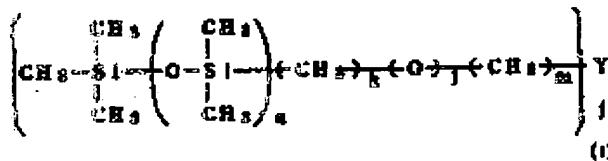
2. Sphere of patent request

(Claim 1)

This invention is concerning an adhesive sheet for preventing accumulation of ice which has the following characteristics: It consists of a pressure-sensitive adhesive layer (2), a base sheet (3), and a layer for preventing ice from attaching (4) in order on top of a mold-release sheet (1). Also, the layer for preventing ice from attaching (4) is based on the following compositions (A) or (B).

Composition (A) has the following main components:

- (a) A co-polymer with fluoro olefin and hydroxyl groups that consists of a vinyl monomer which has a hydroxyl group that can be co-polymerized with the fluoro olefin as a necessary monomer component and other reactive groups if necessary.
- (b) General formula



(in the formula, n is an integer from 6 to 800. k is an integer from 0 to 6; 1 is 0 or 1, m is an integer from 0 to 6, i is 1 or s. Y is a carboxyl group, hydroxyl group, epoxy group, $-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, $-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, or $-\text{R}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}_2$ group. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ are identical or different isocyanate groups.)

A silicon compound expressed by the general formula above also contains hydrogen groups in co-polymer (a) above or a group which reacts with the other reactive group or hydroxy group; and

- (c) a polyisocyanate compound

Composition (B) consists of the following:

- (d) a material with a graft substance from the reaction of component (a) and component (b) and (c) polyisocyanate as its main component.

3. Detailed explanation of invention

(Field of industrial use)

This invention is concerning a adhesive sheet for preventing ice build-up which is sufficient to prevent attachment of snow or ice.

(Prior art and its problem)

In the past, various coatings have been used to prevent or reduce ice build-up. The applicants of this invention conducted research on the basic mechanism of ice attachment and made the following suggestions in the past. One material consists of a combination of an alkali metal compound that has hydrogen bonding dissociation and organo polysiloxane resin (Japan patent No. S 59-25868). Another is an organic coating which consists of a polymer of (meth)acrylic based monomer containing a perfluoro alkyl group to an organic solvent type synthetic resin (Japan patent No. S 61-23656). Although these materials reduced ice build-up compared to conventional ones, they still were not good enough for actual use. They also had problems with bonding, flexibility, etc.

These materials also have the following defects: (1) they contain a large amount of volatile organic solvent, which is not preferred for safety reasons; (2) the coating process requires considerable work and time; (3) coating workability depends on temperature, (4) it is difficult to acquire coatings with identical performance due to the weather.

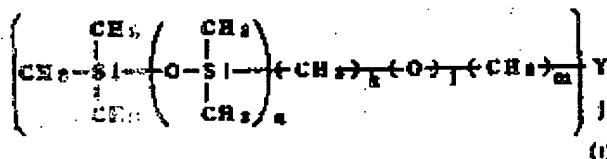
(Steps for solution)

The object of this invention is to solve these problems or defects with the prior art. It is a sheet with an ice preventing layer with a specific composition on a base sheet with an adhesive layer.

That is, this invention is concerning adhesive sheet for preventing ice from attaching which has the following characteristics: It consists of a pressure-sensitive adhesive layer (2), a base sheet (3), and a layer for preventing ice from attaching (4) in order on top of a mold-release sheet (1). Also, the layer for preventing ice from attaching (4) is based on the following compositions (A) or (B).

Composition (A) has the following main components:

- (a) A co-polymer with fluoro olefin and hydroxyl groups that consists of a vinyl monomer which has a hydroxyl group that can be co-polymerized with the fluoro olefin as a necessary monomer component and other reactive groups if necessary.
- (b) General formula



(in the formula, n is an integer from 6 to 800. k is an integer from 0 to 6; 1 is 0 or 1, m is an integer from 0 to 6, i is 1 or s. Y is a carboxyl group, hydroxyl group, epoxy group, $-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, $-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, or $-\text{R}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}_2$ group. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ are identical or different isocyanate groups.)

A silicon compound expressed by the general formula above also contains hydrogen groups in co-polymer (a) above or a group which reacts with the other reactive group or hydroxy group; and

- (c) a polyisocyanate compound

Composition (B) consists of the following:

(d) a material with a graft substance from the reaction of component (a) and component (b) and (c) polyisocyanate as its main component.

Next, each layer above is going to be explained in detail.

A mold release sheet (1) is attached to one side of an adhesive layer (2) so that it can be easily peeled off from the adhesive layer (2). In actual use, the adhesive sheet for preventing ice in this invention is peeled off beforehand. This sheet (1) can be a conventional coated or impregnated mold release sheet such as paper or film with a mold release agent such as silicon, wax, or fluorine resin; a synthetic resin film which has built-in mold release properties such as polypropylene, polyethylene, etc.

The pressure-sensitive adhesive layer (2) is for attaching the base sheet (3) with the ice prevention layer (4) to the surface of the object to be protected. It is put between the mold-release sheet (1) and base sheet (3). Specifically, it has a conventional permanent adhesive as its main component. For example, adhesives such as natural rubber, styrene-butadiene co-polymer rubber, polyisobutylene, acryl resin, polyvinyl ether, polyvinyl isobutyl ether, etc. are suitable. Among these, an acryl resin with -10 to -60°C glass transition temperature such as polybutyl acrylate or poly-2-ethyl hexyl acrylate is suitable. In addition, a tackifier such as rhodine, rhodine ester, coumarone resin, terpene resin, hydrogen carbide resin, or oil-soluble phenol resin can be used if necessary. Their use depends on mutual solubility with the adhesive which is the main ingredient. Fatty acid ester, animal and vegetable oil, wax, petroleum, etc., may be used as softening agents as well. In addition, it is possible to use fillers, pigments, anti-aging agents, stabilizers, etc.

The pressure-sensitive adhesive film (2) is formed by the following steps. The main adhesive is either dissolved or dispersed in organic solvent. Using a knife coater, coil coater, or gravure coater, etc., it is applied to one side of the base sheet (3) which has been coated with primer beforehand. The volatile substances such as organic solvents are evaporated. The thickness of the adhesive layer (2) is 1 to 500 μ , especially 20 to 40 μ . It is possible to apply the adhesive by melting it without using organic solvent.

When the ambient temperature during application of this adhesive sheet is low, the adhesive layer (2) should have a low glass transition temperature.

A synthetic resin base sheet (3) is used between the adhesive layer (2) and a layer to prevent ice from attaching (4). It is for reinforcing and supporting physically the layer to prevent ice from attaching (4). It should have excellent cold-resistance, heat-resistance, shrinkage-resistance, weather-resistance, chemical-resistance, etc. For example, polyurethane, polyimide, nylon, polyethylene, polyester, polycarbonate, flexible vinyl chloride resin, metal, etc., are suitable.

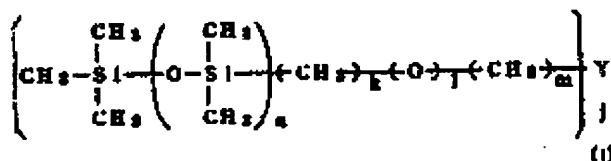
The film thickness of the base sheet (3), should be 1 to 1000 μ , preferably 30 to 120 μ . It can be either transparent or opaque, and it should be easy to cut.

A layer to prevent ice from attaching (4) is formed on one side of the base sheet (3) to prevent snow or ice from building up on the surface. It can be formed by applying compositions (A) or (B) to one side of the base sheet (3).

Composition (A) has the following main components:

(a) A co-polymer with fluoro olefin and hydroxyl groups that consists of a vinyl monomer which has a hydroxyl group that can be co-polymerized with the fluoro olefin as a necessary monomer component and other reactive groups if necessary.

(b) General formula



(in the formula, n is an integer from 6 to 800. k is an integer from 0 to 6; 1 is 0 or 1, m is an integer from 0 to 6, i is 1 or s. Y is a carboxyl group, hydroxyl group, epoxy group, $-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, $-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, or $-\text{R}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}_2$ group. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ are identical or different isocyanate groups.)

A silicon compound expressed by the general formula above also contains hydrogen groups in co-polymer (a) above or a group which reacts with the other reactive group or hydroxy group; and

(c) a polyisocyanate compound

The fluoro olefin (a-1) which is one component of the monomers which make up the above co-polymer [component (a)] may be, for example, hexafluoro propene, tetrafluoro ethylene, monochloro trifluoro ethylene, dichlorodifluoro ethylene, 1,2-difluoro ethylene, vinylidene fluoride, monofluoro ethylene, etc. Among these, tetrafluoro ethylene and monochloro trifluoro ethylene are especially suitable because of their co-polymerization properties.

In component (a) above, the vinyl monomer (a-2) which has a hydroxyl group that can be co-polymerized with component (a-1) may be, for example, a vinyl ether containing hydroxyl groups such as hydroxy ethyl vinyl ether, hydroxy propyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, hydroxy hexyl vinyl ether, hydroxy pentyl vinyl ether; a (meth)acrylate containing hydroxyl groups such as 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, hydroxy propyl acrylate, hydroxy propyl methacrylate. Among these, vinyl ether containing hydroxyl groups, especially, vinyl ether which has a hydroxy alkyl ether group with 2 to 6 carbon atoms in the alkyl group is especially suitable because of its co-polymerization properties.

Component (a) has components (a-1) and (a-2) above as requisites. Other monomers (a-3) which can be co-polymerized with these when necessary include, for instance, vinyl ether which has alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, isobutyl, n-butyl, hexyl, octyl, decyl, lauryl or aliphatic groups such as cyclo butyl, cyclo pentyl, cyclo hexyl, adamantyl, bornyl; alkyl ester (meth)acrylates with alkyl groups with 1 to 18 carbon atoms; glycidyl (meth)acrylate; vinyl esters such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl lactate, vinyl pivalate, vinyl capronate, vinyl laurate, vinyl cyclo hexane carbonate; α -olefins such as ethylene, propylene, isobutylene, buten-1, etc. Among these, vinyl ether with an alkyl ether group with 2 to 6 carbon atoms and cyclo hexyl vinyl ether are especially good because of their co-polymerization properties.

The ratio of monomers for manufacturing component (a) should be in the following range:

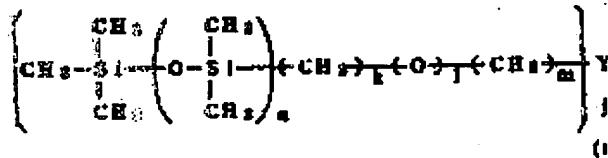
Fluorolefin (a-1)	20 to 99 mol %
Vinyl monomer which has hydroxyl group (a-2)	1 to 80 mol %
Other monomer (a-3)	0 to 80 mol % of the total amount of the above two components

The co-polymerizing reaction for manufacturing component (a) is performed under the following conditions. Normally, organic solvent is used to dissolve 0.01 to 5 weight parts of polymerization initiator in 100 weight parts of monomer, and the reaction is done at approximately -20 to 150°C temperature and under normal pressure or increased pressure up to approximately 30 kg/cm² G.

Component (a) can be a denatured co-polymer made by reacting the above co-polymer with a bi-basic acid anhydride and introducing carboxyl groups to some of the hydroxyl groups in the co-polymer.

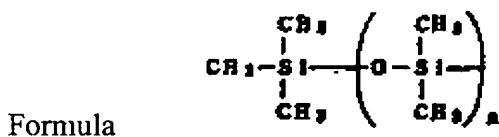
The average molecular weight of the co-polymer in component (a) is normally in the range of 2,000 to 100,000, preferably 5,000 to 60,000. When the molecular weight is smaller than this range, water-resistance or physical properties of the ice prevention layer (4) are reduced. On the other hand, when the molecular weight becomes bigger than the above range, the viscosity of the solution tends to be high, which is inconvenient for processing. The amount of hydroxyl groups in the co-polymer of component (a) should be approximately 30 to 400 mg KOH/g, preferably in the range of 40 to 300 mg KOH/g. If the hydroxyl group value becomes smaller than the above range, curing becomes insufficient, and cross-linking of the layer to prevent ice from attaching (4) becomes insufficient too. On the other hand, if the hydroxyl group value becomes larger than the above range, the water resistance of the layer to prevent ice from attaching (4) tends to drop or its physical properties deteriorate. The "other reaction group" in component (a) can be, for example, a carboxyl group or epoxy group (glycidyl group).

Component (b) is a silicon compound which has a group that reacts with the hydroxyl group in the co-polymer in component (a) or its other reactive group or hydroxyl group. It also has a group which is expressed by the following general formula (I).



(In the above formula, n is an integer from 6 to 800. k is an integer from 0 to 6; 1 shows 0 or 1, m is an integer from 0 to 6, I shows 1 or s. also, y shows carboxyl group, hydroxyl group, epoxy group, -R₁-N=C=O group, -R₂-N=C=O group, or -R₃-N=C=O₂ group. At this point, R₁, R₂, R₃ show identical or different isocyanate remaining group.)

In component (b), a structural part which is expressed by the following formula (will be called polymethyl siloxane chain in the following) makes the coating slippery and reduces the surface tensile strength of the coating. The features prevent attachment of ice.



(In the formula, n is the same as the above.)

Representative examples of reactive groups contained in component (a) and (b) are indicated in table 1 below.

Table 1

Reactive group in component (a)	Reactive group in component (b)
Hydroxyl group	Isocyanate group
	Carboxyl group
Carboxyl group	Epoxy group
	Hydroxyl group
Epoxy group	Carboxyl group

The reactive groups listed in table 1 can have a hydroxyl group in (a) and an isocyanate group in (b), or a carboxyl group in (a) and an epoxy group in (b) because of reaction properties or ease of manufacturing.

A carboxyl group can be introduced to component (a) by the above method, in other words, by reacting the hydroxyl group in component (a) with bi-basic acid anhydride and then introducing the carboxyl group. The epoxy group can be introduced to component (a) by co-polymerizing a portion of a vinyl-containing epoxy group such as glycidyl (meth)acrylate with the monomer in component (a).

In component (b), the polymethyl siloxane chain is not limited to only one chain - there can be two or more. For instance, it is possible to use a silicon molecule which has one isocyanate group and two polymethyl siloxane chains. It can be produced by reacting 2 mol of a silicon compound with one hydroxyl group and one polymethyl siloxane chain with 1 mol of adduct of 3 mol of 1,6-hexane methylene diisocyanate and 1 mol of hexane triol.

In addition, component (b) can have multiple reactive groups in the molecule. For example, it is possible to use a silicon molecule which has two isocyanate groups and one polymethyl siloxane chain. It can be produced by reacting 1 mol of silicon compound with one hydroxyl group and one polymethyl siloxane chain with 1 mol of adduct of 3 mol of 1,6-hexane methylene diisocyanate and 1 mol of trimethylol propane.

In these silicon compounds, when Y in formula (a) is an $-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, $-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, or $-\text{R}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}_2$ group; R_1 , R_2 , and R_3 are identical or different isocyanate remaining groups. At this point, "isocyanate remaining group" means a group which reacts some of the isocyanate groups in the polyisocyanate compound with the active hydrogen in the silicon compound to bond them, or parts of the polyisocyanate compound other than the isocyanate groups. For instance, when Y is $-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ group, R_1 is a group made by reacting the bonding part of one isocyanate group in the diisocyanate compound and a group which has active hydrogen in the silicon compound, or a portion other than the isocyanate group in the diisocyanate compound when 1 mol of

a silicon compound which has one polymethyl siloxane chain and one group which has active hydrogen (for example, a hydroxyl group) and 1 mol of diisocyanate compound are reacted.

In a similar manner, when Y is an $-R_2-N=C=O$ group, R_2 is an isocyanate remaining group when 2 mol of silicon compound which has one polymethyl siloxane chain and one group which has active hydrogen (for example, a hydroxyl group) and 1 mol of triisocyanate compound are reacted.

Also, when Y indicates $-R_3-N=C=O_2$ group, R_3 shows isocyanate remain group when 1 mol of silicon compound which has one polymethyl siloxane chain and one group which has active hydrogen (for example, hydroxyl group) and 1 mol of triisocyanate compound are reacted.

The molecular weight of component (b) should be in the range of approximately 520 to 60,000, preferably 800 to 20,000. When the molecular weight is smaller than the above range, the effect that prevents ice from attaching tends to drop. On the other hand, when the molecular weight is bigger than this range, mutual solubility with component (a) drops, and also there is a tendency for the reaction to get lower as well.

As component (c), conventional polyisocyanate compounds can be used. For instance: Aromatic, aliphatic, fatty-group polyisocyanate compounds such as toluylene diisocyanate, xylolene diisocyanate, phenylene diisocyanate, bis (isocyanate methyl) cyclohexane, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenised diphenyl methane diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate and excess amounts of these polyisocyanate compounds are reacted with a compound containing low molecular weight active hydrogen such as ethylene glycol, propylene glycol, trimethylol propane, hexane triol, or castor oil. The containing end isocyanate acquired from the reaction and polyisocyanate compounds which have not been blocked are blocked by an isocyanate blocking agent.

The isocyanate blocking agent can be a phenol group such as phenol, m-cresol, xylenol, tiophenol; an alcohol group such as methanol, ethanol, butanol, 2-ethyl hexanol, cyclohexanol, ethylene glycol monomethyl ether; or a compound containing active hydrogen such as caprolactam, ethyl acetate, diethyl malonate, etc.

By using a polyisocyanate compound which has been blocked as component (c), it is possible to change a three-solution type to a two-solution type, or change a two-solution type to a one-solution type.

Composition (A) above has main components (a), (b), and (c). The solid ratio of these components should be in the following range:

Component (a)	30 to 90 weight %
Component (b)	1 to 40 weight %
Component (c)	5 to 50 weight %

If component (a) is less than 30 weight %, the physical strength of the layer to prevent ice from attaching (4) tends to drop. On the other hand, if component (a) exceeds 90 weight %, the ice attaching force tends to increase.

If component (b) is less than 1 weight %, the effect of preventing ice from attaching becomes small. On the other hand, if component (b) exceeds 40 weight %, the tackiness is produced on the surface of the layer to prevent ice from attaching (4), and physical strength tends to drop also. In addition, if component (c) is less than 5 weight

%, cross-linking density is lowered, and the adhesion of the layer to prevent ice from attaching (4) to the base sheet (3) is reduced. On the other hand, if component (c) exceeds 50 weight %, cross-linking density becomes too high. As a result, the layer to prevent ice from attaching (4) becomes hard and fragile. Furthermore, the effect of preventing ice from attaching tends to become small.

Composition (B):

Composition (B) has a graft substance made by reacting components (a) and (b) and (d) above and polyisocyanate (c) as its main components.

Component (d) is a graft substance which is made by grafting the polymethyl siloxane chain of component (b) to a side chain of component (a).

The ratio of graft components (a) and (b), based on the total amount of both components, should be in the range of 42 to 99 weight % of component (a) : 1 to 58 weight % of component (b). If the ratio is not within this range, features of component (a) and (b) are not fully acquired, and this reduces the effect of preventing attachment of ice.

Conventional grafting methods can be selected freely depending on the reactive groups contained in components (a) and (b).

For example, one method which reacts a hydroxyl group in component (a) and an isocyanate group in component (b) is going to be explained in the following. First, 1 mol of diisocyanate is heated and reacted with 1 mol of silicon compound which has one polymethyl siloxane chain and one hydroxyl group molecule in the presence of an organic metal catalyst. Component (b) which has one polymethyl siloxane chain and 1 free isocyanate group is acquired.

Next, component (b) and component (a) which has an excess amount of hydroxyl group compared to the isocyanate groups in component (b) are heated and reacted in the presence of an organic metal catalyst, and grafting is performed. As a result, a comb shaped polymer where the hydroxyl group from component (b) is grafted to a side chain of component (a) is acquired.

Meanwhile, for composition (A) which just mixes component (a) and component (b) without grafting, it is desired to use component (b) with a reactive isocyanate group from the point of reaction of component (b) during curing.

By grafting component (a) and component (b), mutual solubility is improved compared to the case where these components are simply mixed. At the same time, when resin design for the final coating is considered, it is easier to include the silicon component in the side chain of component (a) beforehand.

By grafting, the ice-prevention property is stable for a long period of time since the polymethyl siloxane chain is uniformly distributed in the coating. In addition, when a blocked polyisocyanate compound is used as component (c), you can make a one-solution type coating.

Concerns about shelf life can be addressed by making it as a one-solution coating. Gelling of the remaining solution will not occur, so this reduces cost.

In addition, the solid ratio of grafted component (d) and component (c) should be in the following range based on the total amount of both components:

Component (d) 50 to 95 weight %

Component (c) 5 to 50 weight %

If component (c) is less than 5 weight % (in other words, if component (d) exceeds 95 weight %), the physical properties of the layer to prevent ice from attaching (4) and its adhesion to the base sheet tend to drop. On the other hand, if component (c) exceeds 50 weight %, (in other words, if component (d) is less than 50 weight %), the

layer to prevent ice from attaching (4) becomes hard and fragile. Furthermore, the effect of preventing ice from attaching tends to become small.

The materials to prevent ice from attaching (A) and (B) have either components (a), (b), and (c) as necessary components, or component (c) and (d) as necessary components. In addition to these, if necessary, it is possible to add conventional pigments, rust preventers, dyes, etc. in the range less than 120 weight parts per 100 weight parts of solid resin. Furthermore, you can add paraffin-based substances such as liquid paraffin to make the ice-prevention effect last longer and to prevent damage due to the shear stress at the interface between the ice and and layer to prevent ice from attaching. In addition, it is possible to add surfactants, additives, etc.

The materials to prevent ice from attaching (A) and (B) are prepared by mixing other necessary components, and if necessary, components other than these. Mixing can be done by conventional mixing or dispersing methods such as a dissolver, steel ball mill, pebble mill, sand mill, atlighter, etc. Organic solvent could be used. A solvent which can dissolve the resin components is desired. For instance, it is possible to use a solvent that is used in conventional coatings such as hydrogen carbide in either chain or cycle shape, ketone group, ester group, alcohol group, etc. However, when there is an unblocked isocyanate group in the system, it is better to avoid the use of alcohol based solvents.

The adhesive sheet for preventing ice from attaching in this invention can be used where ice or snow should not build up on cold places, for example, ships (radar, bridge, lighting, life guard device, etc.), aircraft (wing, cargo, drain), ocean structures (rigs, buoys), trains (lower side of vehicles, track, paragraphs), communications (various antennae, radar), traffic signs, or freezing pans, pipes, iceboxes, freezer fans, etc.

In this invention, the layer to prevent ice from attaching (4) can be formed by applying compositions (A) or (B) on the side of a base sheet (3) opposite the adhesive layer (2). Application can be done by conventional coating methods such as spray coating, brush coating, roller coating, roll coating, dip coating, curtain flow coating, etc.

In addition, the dry film thickness of the layer to prevent ice from attaching (4) should be approximately 5 to 100 microns, preferably 10 to 50 microns. By selecting coating condition and drying conditions from room temperature to 300°C or so, preferably 80 to 250°C, for 30 seconds to 40 minutes, you can acquire a good layer to prevent ice from attaching (4).

As shown in the figure, the adhesive sheet for preventing ice from attaching consists of the following parts. A layer to prevent ice from attaching (4) is formed on one side of a base sheet (3) while a pressure-sensitive adhesive layer (2) is formed on the other side of the base sheet (3). Then a mold-release sheet (1) is applied on the other side of the pressure sensitive adhesive layer (2).

In actual use, the adhesive sheet for preventing ice from attaching is cut into the desired shape and size. After the mold-release sheet (1) is removed, it is applied to the object. The layer to prevent ice from attaching (4) appears on the external surface, and attachment or fixing of snow and ice is not seen on the site at all. Even if snow and ice do accumulate, they can be removed easily. It is also possible to arrange a layer which has good weather-resistance between above (3) and (4) above.

Next, the technical effects of this invention are going to be listed below.

1. Since coating is unnecessary, work and time consumed for the process are minimized.

- 2 Since the coating is not formed and dried in situ, working condition and environmental considerations are remarkably improved.
- 3 The layer to prevent ice from attaching (4) works well for a long period of time. Also, it has excellent adhesion, durability, workability, and weather-resistance.
- 4 If the useful life of the adhesive layer (2) and layer to prevent ice from attaching (4) are matched, repair will be extremely easy.

Example of practice

In the following, this invention is going to be explained in more detail using examples of practice. Also, "parts" and "%" indicate "weight parts" and "weight %" unless noted otherwise.

I Manufacturing example of the material to prevent ice from attaching

1 manufacturing of component (a)

1) component (a-1)

20 parts of 3-hydroxy propyl vinyl ether (will be called HPVE in the following), 64.3 parts of xylene, 21.4 parts of methyl isobutyl ketone, and 0.36 part of N-dimethyl benzyl amine were put in a 1000 ml glass autoclave. After filling the vessel with nitrogen, 80 parts of vinylidene fluoride was added, and it was heated to 65°C. The pressure after the temperature stabilized was 6.2 kg/cm² G. Next, 14.3 parts of a mixture of xylene/methyl isobutyl ketone (3/1 at weight ratio) dissolved with 0.9 part of azobisisobutyronitrile were added, and polymerization was started. While stirring, it was kept at 65°C for 20 hours. The pressure in the autoclave after 20 hours was 0.2 kg/cm² G.

The per cent solids of the acquired varnish containing fluoro olefin co-polymer was approximately 50 %, and the hydroxyl group value (resin solidity) of the co-polymer was approximately 110.

2) component (a-2) to (a-5)

Except that the amount of monomer at (a-1) was set as indicated in table 2, the same procedures were done, and fluoro olefin co-polymer varnish was acquired.

At (a-3), 11 parts of succinic anhydride and 0.1 part of zirconium naphthate were added to 200 parts of the acquired varnish (solid parts of olefin co-polymer: 100 parts). After it was reacted for 5 hours at 80°C, a varnish containing fluoro olefin co-polymer where carboxyl groups had been introduced with approximately 53 % solid parts was acquired. The acid value of the acquired varnish was approximately 55; the hydroxyl group value was approximately 197.

Table 2

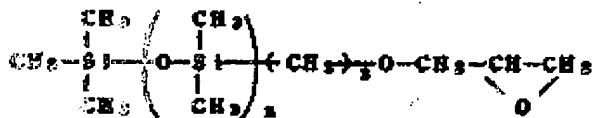
	a-2	a-3	a-4	a-5
Monochloro trifluoroethylene			53	
Tetrafluoro ethylene		56		62
Monofluoro ethylene	72			
2-hydroxy ethyl vinyl ether	8	44	27	
φ-hydroxy butyl vinyl ether				38
Ethyl vinyl ether			13	
Methyl vinyl ether	10			
Cyclohexyl vinyl ether	10			
Vinyl acetate			7	
Succinic anhydride (per 100 resin)		11		
Hydorxyl group (mg/KOH g-resin)	51	197	172	183

2 manufacturing of component (d)

1) component (d-1)

100 parts of "Sila Brain FMO 511" (see note 1) and 0.2 part of tetra ethyl ammonium bromide were combined with 190 parts (resin solid parts: 100 parts) of the fluoro olefin co-polymer varnish with carboxyl groups acquired in a-3. It was reacted for 4 hours at 120°C, and a grafted substance was acquired. The hydroxyl group value of this grafted substance was 126.

(note 1): "Sila Brain FMO 511": manufactured by Chisso, reactive silicon containing glycidyl group, product name, molecular weight is approximately 1,000; has the following structure:



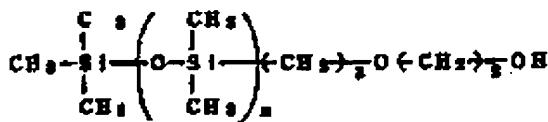
(in the formula, n is 11 on average)

2) component (d-2)

500 parts of "Sila Brain FMO 421" (see note 2 below) and 0.05 part of dibutyl tin oxide were combined with 22 parts of isophorone diisocyanate. While stirring, it was reacted for 3 hours at 80°C. As a result, a silicon compound with one free isocyanate group was acquired.

15.4 parts of silicon compound acquired in the above were combined with 200 parts (resin solid parts: 100 parts) of the fluoro olefin co-polymer varnish acquired in (a-5). It was reacted for 3 hours at 80°C, and a grafted substance was acquired. The hydroxyl group value of this grafted substance was 157.

(note 2): "Sila Brain FMO 421": manufactured by Chisso, reactive silicon containing hydroxyl group, product name, molecular weight is approximately 5,000; has the following structure:



(in the formula, n is 65 on average)

3 Manufacturing of the composition for the layer to prevent ice from attaching

1) composition (A-1)

500 parts of "Sila Brain FMO 421" and 0.05 parts of dibutyl tin oxide were combined with 18.8 parts of xylylene diisocyanate. While stirring, it was reacted for 3 hours at 80°C. As a result, silicon compound (b-1) which had one free isocyanate group was acquired.

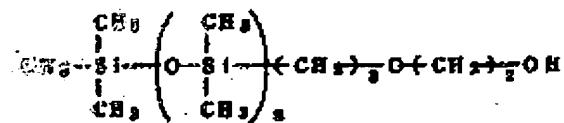
The three-solution coating which consists of the fluoro olefin co-polymer acquired in (a-1), the silicon compound (b-1) acquired above, and hexamethylene diisocyanate (component c) was combined in a solid weight ratio of fluoro olefin co-polymer (a-1) / silicon compound (b-1) / hexamethylene diisocyanate (component c) = 50 / 32 / 18. (3-solution type)

2) composition (A-2)

1000 parts of "Sila Brain FMO 425" (see note 3 below) and 0.1 parts of dibutyl tin oxide were combined with 59.6 parts of the three-functional isocyanate which consists of adding 3 mol of hexamethylene diisocyanate to 1 mol of trimethylol propane. While stirring, it was reacted for 3 hours at 80°C. As a result, a silicon compound (b-2) with two free isocyanate groups was acquired.

The three-solution type coating which consists of the fluoro olefin co-polymer acquired in (a-2), the silicon compound (b-2) acquired above, and "Colonate #2906" (component c; see note 4 below) was combined in a solid weight ratio of fluoro olefin co-polymer (a-2) / silicon compound (b-2) / Colonate #2906 (component c) = 83 / 4 / 13. (3-solution type)

(note 3): "Sila Brain FMO 425" : manufactured by Chisso, reactive silicon containing hydroxyl group, product name, molecular weight is approximately 10,000; has the following structure:



(in the formula, n is 133 on average)

(note 4): "Colonate #2906": manufactured by Nippon Polyurethane Co. is an isocyanurate which is a trimer of hexamethylene diisocyanate.

3) Composition (A-3) to (A-5), (B-1) to (B-5)

The rest of the manufacturing process was the same as for the composition to prevent ice from attaching A-1, except that the ratios are indicated in table 3 below.

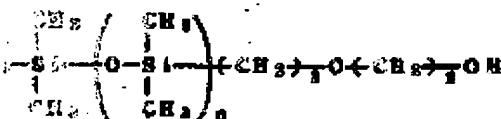
Table 3

Ice preventing material #		A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	A-5
Component a or d	Kind (ex #) Amount (solid parts)	a-3 49	a-4 60	d-1 80	d-2 64	d-2 54	d-1 68	a-3 34
Component b	Kind	FMO411 *2	FMO425					FMO411 *2
	Amount (solid parts)	26	10					33
Component d	Kind	IPDI *1	Coronate 2096	IPD I *1	c-1	c-2 *3	c-3 *4	c-3 *4
	Amount (solid parts)	25	30	20	36	46	32	33
Number of solutions		2	2	2	2	1	1	1

In the table 3, *1 to 3 indicates the followings:

(*1) IPDI: isophorone diisocyanate

(*2) "Sila Brain FMO 411": manufactured by Chisso, reactive silicon containing hydroxyl group, product name, molecular weight is approximately 1,000; has the following structure:



(In the formula, n is 11 on average)

(*3) (c-2): The three-functional isocyanate (c-1) used in composition (A-2) blocked with ϵ -caprolactam.

(*4) (c-3): Isophorone diisocyanate blocked with ϵ -caprolactam.

Examples of practice

Example of practice 1

One side of a flexible vinyl chloride resin base sheet (thickness: 50 μ) was coated with adhesive (Tg-50°C) which has poly-2-ethyl hexyl acrylate as its main component, and an adhesive layer with 30 μ film thickness was formed. Next, a mold-release paper (thickness: 200 μ) impregnated with silicon resin was applied on the adhesive layer. The other side of the base sheet was coated with composition (A-1) (150 g/m², dry thickness:

40 μ). After it was heated for 20 minutes at 80°C, an adhesive sheet for preventing ice from attaching was acquired.

Examples of practice 2 to 9

Adhesive sheets with the structures shown in table 4 below were manufactured the same as example of practice 1.

Table 4

		Example of practice							
		2	3	4	5	6	7	8	9
Mold release	material	Silicone impregnated paper	Silicone impregnated paper	Silicone impregnated paper	Silicone impregnated paper				
	Thickness um	200	200	180	180	200	200	180	180
adhesive	material	Ex 1	Ex 1	Ex 1	Ex 1	Polybutyl acrylate emulsion	Polybutyl acrylate emulsion	Polybutyl acrylate emulsion	Polybutyl acrylate emulsion
	Thickness um	30	30	30	30	30	30	30	30
Base sheet	material	Vinyl chloride	Acryl urethane	Acryl urethane	Vinyl chloride	Vinyl chloride	Vinyl chloride	Vinyl chloride	Vinyl chloride
	Thickness um	30	50	100	50	50	50	50	50
Ice preventer	material	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	A-5
	Thickness um	40	40	40	30	40	30	40	40

Outline of performance testing

These adhesive sheets for preventing ice from attaching of this invention were applied to a steel plate via the pressure-sensitive adhesive layer (2) after the mold-release sheet (1) was removed.

A ring made of stainless steel (11)(inner area 5 cm^2) was placed on the layer to prevent ice from attaching (4) of this invention (10). This was put into a freezer at -10° and it pre-cooled for 90 minutes. Next, 2 ml of distilled de-ionized water kept at 5°C was poured into the ring (11), and it was frozen, and ice (12) which was bonded to the surface of layer to prevent ice from attaching (4) was acquired. It was left in this condition for 2 hours at -10° . The ring (11) was impacted by a moving metal bar (13) driven by a motor connected to a load cell (not shown in figure). The shear force required to remove the ice (12) was measured. (unit: kg/cm^2) The results are shown in table 5.

Test plates (10) were also measured after leaving them outside for 3 months immersing them in running water for 45 days.

Table 5

item		Example of practice								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Shear force to detach ice Kg/cm ²	Initial stage	0.8	1.0	1.2	1.0	0.8	0.9	1.2	0.8	1.0
	After 3 mos outside	0.9	1.2	1.2	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2	1.1
	45 days under running water	0.7	1.5	1.3	1.2	1.0	1.3	1.4	1.2	1.3

4. Simple explanation of figures

Figure 1 is a section of an adhesive sheet for preventing ice from attaching of this invention; figure 2 is a section of the test device

- (1): mold-release sheet
- (2): adhesive layer
- (3): base sheet
- (4): layer to prevent ice from attaching
- (10): adhesive sheet for preventing ice from attaching
- (11): stainless steel ring
- (12): ice
- (13): moving bar

Applicant: Kansai Paint K.K.